



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

⑤① Int. Cl. 7:  
C 01 B 7/04

⑨⑦ EP 0 851 834 B 1

⑩ DE 696 12 009 T 2

②① Deutsches Aktenzeichen:	696 12 009.7
⑧⑥ PCT-Aktenzeichen:	PCT/US96/15637
⑨⑥ Europäisches Aktenzeichen:	96 933 954.8
⑧⑦ PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 97/11026
⑧⑥ PCT-Anmeldetag:	20. 9. 1996
⑧⑦ Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	27. 3. 1997
⑨⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA:	8. 7. 1998
⑨⑦ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	7. 3. 2001
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt:	25. 10. 2001

③⑩ Unionspriorität:  
526258                      21. 09. 1995      US

⑦③ Patentinhaber:  
The University of Southern California, Los Angeles,  
Calif., US

⑦④ Vertreter:  
Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner, 80336 München

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL, PT

⑦② Erfinder:  
MINET, G., Ronald, Los Angeles, US; BENSON, M.,  
Sidney, Los Angeles, CA 90049, US; MORTENSEN,  
K., Max, Walnut, US; TSOTSIS, T., Theodore,  
Hubtington Beach, US

⑤④ EXOTHERMISCHES ZWEISTUFIGES VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN OXIDATION VON  
HYDROGENCHLORID

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 696 12 009 T 2

DE 696 12 009 T 2

- 5    Deutschsprachige Übersetzung der Beschreibung  
der Europäischen Patentanmeldung Nr. 96933954.8 - 2111  
des Europäischen Patents Nr. 0 851 834
- 10   Diese Erfindung ist für eine Vorrichtung und ein  
Verfahren zur Wiedergewinnung von Chlor aus Abfall oder  
Hydrogenchlorid-Nebenprodukt mittels eines vielstufigen,  
kontinuierlichen exothermen Reaktionsverfahrens nützlich,  
das ein kombiniertes katalytisches Trägersystem  
15   verwendet. Bei vielen chemischen Verfahren, welche die  
Herstellung von Titandioxidpigment, Polyurethanen,  
Epichlorhydrin, Vinylchlorid, organischen Chloriden und  
vielen anderen nützlichen und ökonomisch wichtigen  
Substanzen einschließen, wird Hydrogenchlorid als  
20   Nebenprodukt hergestellt. Typischerweise wird das in dem  
chemischen Primärverfahren verwendete Chlor aus  
elektrochemischen Anlagen mit hohem Umsatz durch  
Transport über Bahn, Lastwagen oder Lastkahn zugeführt.  
Das Hydrogenchlorid-Nebenprodukt wird gewöhnlich als eine  
25   umweltschädliche Substanz angesehen und muß gesammelt  
werden und muß beseitigt werden, indem es mit  
verringertem Preis verkauft wird oder in mit Kalk oder  
Alkali neutralisiertem Zustand auf einer Mülldeponie  
abgelagert wird.
- 30   Die hierin beschriebene Erfindung ermöglicht es,  
Hydrogenchlorid zu oxidieren und so Chlor herzustellen,  
das in dem chemischen Primärprozeß auf eine ökonomische  
und umweltverträgliche Weise wiederverwertet werden kann,  
35   und das Chlor zur Verwendung in dem Primärverfahren wird  
in einem unter exothermen Bedingungen ausgeführten  
Zweistufenverfahren wiedergewonnen, und so die Menge

wesentlich vermindert, welche von außerhalb angeliefert werden muß, und nützliche Wärme hergestellt, und das bei Kosten, welche wesentlich unterhalb den Kosten von frischem Chlor liegen.

5

#### Zusammenfassung der Erfindung

Grundsätzlich ist es eine Hauptaufgabe, ein normales Verfahren zur kontinuierlichen Wiedergewinnung von Chlor aus einem Hydrogenchloridstrom zur Verfügung zu stellen, und dieses beinhaltet folgende Stufen:

- 15 a) Bereitstellen von wenigstens zwei Reaktoren, die einen Oxidationsreaktor und einen Chlorierungsreaktor einschließen, und Bereitstellen von Wirbelschichten eines Kupferoxid und Kupferchlorid enthaltenden Trägerkatalysators in Reaktionszonen innerhalb der Reaktoren,
- 20 b) Einspeisen eines Hydrogenchlorid- und Sauerstoffstroms in jeden Reaktor,
- 25 c) wobei der Strom in dem Chlorierungsreaktor mit der Wirbelschicht aus Kupferoxid- und Kupferchloridträgerkatalysator bei Temperaturen zwischen 150°C und 220°C exotherm umgesetzt wird, um einen Teil des Kupferoxids in Kupferchlorid und Kupferhydrochlorid umzuwandeln, wodurch das Hydrogenchlorid im wesentlichen eliminiert wird, um  
30 einen Produktstrom herzustellen, der Chlor, Sauerstoff, inerte Stoffe und Wasser, welches aus dem Chlorierungsreaktor entfernt wird, beinhaltet und

- d) Hindurchführen eines Stroms eines aufgewirbelten Trägerkatalysators, der Kupferchlorid, Kupferhydroxychlorid und verbleibendes Kupferoxid aus dem Chlorierungsreaktor beinhaltet, der in den Kombinationsreaktor in ein bei Temperaturen zwischen ungefähr 300°C und 400°C betriebenes Bett eingespeist wird, wobei in den Kombinationsreaktor ein Strom aus Hydrogenchlorid und Sauerstoff eingespeist wird, um das Bett aufzuwirbeln, und eine exotherme Reaktion mit Kupferchlorid und Kupferhydroxidchlorid zu bewirken, um Kupferoxid und einen Überkopfstroms aus Chlor, nicht wiedergewonnenem Hydrogenchlorid, inerten Stoffen, Wasser und verbleibendem Sauerstoff herzustellen,
- e) Einspeisen des Kupferoxid enthaltendem Trägerkatalysatorstroms in den Chlorierungsreaktor zur Reaktion mit Hydrogenchlorid, wie in c) definiert, und
- f) Einspeisen des Überkopfstroms aus Chlor, Hydrogenchlorid, inerten Stoffen, Wasser und Sauerstoff aus dem Kombinationsreaktor in den Chlorierungsreaktor, um eine Umsetzung des darin befindlichen Hydrogenchlorids mit dem Kupferoxid in dem Trägerkatalysator bei einer Betriebstemperatur zwischen 150°C und 220°C zu bewirken.
- g) wobei der Produktstrom aus dem Chlorierungsreaktor chlorreich, aber im wesentlichen ohne Hydrogenchlorid ist.

Eine weitere Aufgabe ist es, Reaktionen in zwei Stufen bereitzustellen, die unter exothermen Bedingungen

- ausgeführt werden, und so ein hochökonomisches Verfahren zu erhalten, das keinen Treibstoff von außerhalb benötigt. Die Verfahrensstufen beinhalten Wiedergewinnung des Katalysators mit gesteuerter Zusammensetzung im
- 5 Hinblick auf "Kupferchlorid", Kupferoxid und verschiedene Kupferoxidchloridkomplexe. Bei beiden Verfahrensstufen wird typischerweise Hydrogenchlorid und Sauerstoff eingespeist.
- 10 Eine weitere Aufgabe ist es, in beiden Verfahrensstufen in ausreichender Menge Wärme und Hochdruckstrom zum Antrieb von Sauerstoffkompressoren, Gerierkompressoren zu erzeugen, und netto elektrische Energie für das Gesamtverfahren herzustellen.
- 15 Eine weitere Aufgabe ist es, Betriebsbedingungen zu gewährleisten, die zu einem Chlorprodukt führen, welches kein Hydrogenchlorid beinhaltet, und welches ein sekundäres Wiedergewinnungssystem einschließt, das das
- 20 Wasser separiert, ohne, daß wässrige Salzsäure hergestellt wird, indem ein adsorbierender regenerativer Trockner oder ein alternatives flüssiges Dehydrierungssystem mit Wärmewiedergewinnung in dem Zweistufenverfahren verwendet wird, um die notwendige
- 25 Separierungsenergie zur Wiedergewinnung des Dehydrierungsmittels zur Verfügung zu stellen.
- Eine zusätzliche Aufgabe ist es, eine andere Wiedergewinnungsstufe bereitzustellen, in welcher Chlor
- 30 aus dem verbleibenden nicht kondensierbaren Gas separiert wird, wie etwa Stickstoff, Argon und Sauerstoff, unter Verwendung eines speziell aufgebauten Adsorbierungsmittels, oder flüssigen Absorbentsystems. Wie dargestellt werden wird, benötigt der Gesamtprozeß
- 35 geringe Investitionskosten und besitzt eine geringere

Anfälligkeit gegenüber Korrosion und weist geringe Betriebskosten auf, wobei das beanspruchte Chlor mit Kosten, die wesentlich unterhalb der Kosten von neu hergestelltem Chlor liegen, hergestellt wird.

5

Von Bedeutung ist die Tatsache, daß vom Standpunkt des Gesamtverfahrens, die katalytische Trägerchlorierungsstufe innerhalb des Systems derart eingesetzt wird, dass das in dem Ausfluß des

- 10 Kombinationsreaktors erscheinende Hydrogenchlorid wiedergewonnen wird, wodurch ein Chlorproduktstrom ohne Hydrogenchlorid erhalten wird. In dieser Hinsicht besteht ein Hauptproblem in einem einstufigen katalytischen Oxidationsverfahren darin, dass die durch das
- 15 Gleichgewicht festgelegte Grenze an Hydrogenchloridumwandlung unter vernünftigen Betriebsbedingungen bei ungefähr 60 bis 70% liegt. Indem der einstufige Oxidationsreaktor mit dem katalytischen Trägerverfahren als die zweite Stufe kombiniert wird,
- 20 kommt so eine synergistische Integration mit dem Abgas aus der ersten Stufe zu Stande, das durch die Chlorierungsstufe in der zweiten Stufe des katalytischen Trägerverfahrens gereinigt wird.

- 25 Diese Erfindung verbessert die Offenbarung von U.S. Patent 4,959,202, die hierin im Wege des Verweises als Hintergrund eingeschlossen ist.

- Diese und andere Aufgaben und Vorteile der Erfindung
- 30 genauso wie die Einzelheiten einer erläuterten Ausführungsform werden vollständiger aus der folgenden Beschreibung und den Zeichnungen ersichtlich, in welchen:

Bezeichnungsbeschreibung

Figur 1 ein Blockflußdiagramm mit  
Materialbilanzzusammenstellung ist;

5

Figur 2 eine tabellarische Zusammenstellung von  
ökonomische Faktoren des Verfahrens ist;

Figur 3 ein Verfahrensflußdiagramm ist;

10

Figur 4 ein Chlorwiedergewinnungssystem ist;

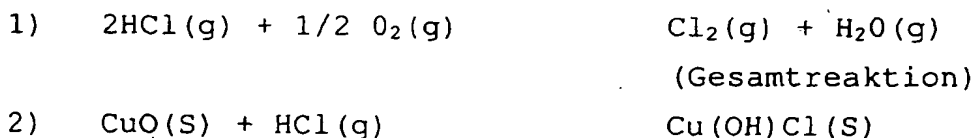
Figur 5 eine Zusammenfassung von experimentellen Daten  
ist;

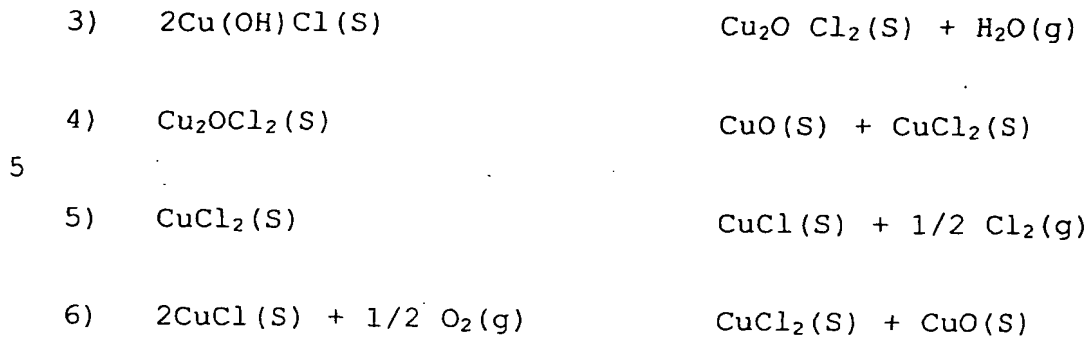
15

Figur 6 eine Skizze der experimentellen Laborvorrichtung  
ist.

20 Detaillierte Beschreibung:

Das Verfahren dieser Erfindung macht von einem  
katalytischen Trägersystem mit metallischen Elementen in  
der Form von komplexen Oxiden und Chloriden Gebrauch, die  
25 auf einer Trägermasse, wie etwa Aluminiumoxid, Kieselgel,  
Zeolith oder Molekularsiebmaterial einer derartigen Form,  
imprägniert sind, so dass sie zur Verwendung in einem  
vielstufigen Wirbelschichtbettsystem geeignet sind. Die  
chemischen Reaktionen finden in einer Serie von Stufen  
30 statt, welche folgende beinhalten:





10

Diese spezifischen Stufen finden in spezifischen Reaktionszonen und innerhalb spezifischer Temperaturbereiche statt, wie auf dem Blockdiagramm von Figur 1 beschrieben ist und wie aus Figur 3 ersichtlich ist, und in den folgenden Stufen:

15

#### Stufe 1:

Der Strom (10) aus Sauerstoff, Luft und aus entweder wasserfreiem oder wasserhaltigem Hydrogenchlorid und Verfahrensunreinheiten, welche vorhanden sein können, wird in den Chlorierungsreaktor (11) durch ein Trägerkatalysator-Wirbelschichtbett (12) aus Kupferoxiden und Kupferchloriden mit Natriumchloriden geführt, die auf einem geeigneten Träger in einem molaren Verhältnis von 1:1 abgeschieden sind. Die Reaktion 2), 3) und 4) zur Bildung von komplexen Chloriden finden bei einer Temperatur, die in dem Bereich von 150 bis 220°C gehalten wird, statt, indem ein System (13) zum Wärmetransfer innerhalb des Bettes (12) bereitgestellt wird, welcher die exotherme Reaktionswärme über, in einer bevorzugten Anordnung, einen Wärmeaustauscher (14) wegträgt, der Dampf (bei 14a) erzeugt, um die thermische Ökonomie des Verfahrens zu verbessern.

Wärmetransferflüssigkeit, die bei (13) und (14) verwendet

35



wird, ist typischerweise Kesseleinspeisewasser von benötigter Reinheit und Druck.

Chloriertes katalytisches Material aus dem ersten Reaktor  
5 in einer teilchenförmigen Form wird kontinuierlich bei (40) abgezogen und in das Wirbelschichtbett (15) in einem zweiten Reaktor (16) übertragen, wobei Stufe 2 stattfindet.

10 Stufe 2:

Strom (10a) aus Sauerstoff, Luft und entweder wasserfreiem oder wasserhaltigem Hydrogenchlorid und Verfahrensuneinheiten, wird in den zweiten (d.h.  
15 Kombinationsoxidationsreaktor (16) durch ein Wirbelschichtbett (15) geführt, und die vorstehenden Reaktionen 2) bis 6) finden statt, um die komplexen Chloride in Kupferoxid und Kupferchlorid umzuwandeln und Chlorgas freizusetzen. In das Wirbelschichtbett (15) in  
20 Reaktor (16) wird mit der Gasmischung (10a) aus HCl und aus Sauerstoff und Stickstoff, die von 100% Sauerstoff bis hinunter zu 20% Sauerstoff reicht, die in den Reaktor bei (17) eingespeist werden, hineingeblasen. Der Reaktor (16) wird mittels des Abzug von exotherm  
25 hergestellten Wärme über ein Wärmetransfer-System (19) innerhalb des Wirbelschichtbettes (15) bei einer Temperatur zwischen 300°C und 400°C gehalten. Der Wärmetransfer findet bei (60) statt, und Dampf wird bei (61) hergestellt. Die bei (19) und (60) verwendete  
30 Wärmetransferflüssigkeit ist typischerweise Kesseleinspeisewasser von geeigneter Zusammensetzung und Druck.

- Die Gas- und Katalysatorzusammensetzung und Temperatur in Reaktor (16) führt zu einem chemischen Gleichgewicht, das die Umwandlung durch Oxidation von Hydrogenchlorid zum Chlor begrenzt, wodurch eine wesentliche Menge an
- 5 Hydrogenchlorid zurückbleibt, welche entfernt werden muß (siehe Figur 5), um die Gesamtumwandlung des zugeführten Hydrogenchlorids in Chlor zu verbessern, und um die Kontaminierung des Chlorprodukts zu vermeiden.
- 10 Die Gas- und Katalysatorzusammensetzung und die Temperatur in Reaktor (16) führt zu einem Gleichgewicht, das die Umwandlung von Hydrogenchlorid in Chlor begrenzt, was zu der Gegenwart einer bestimmten Menge an Hydrogenchlorid in dem Abgas (siehe Tabelle in Figur 5)
- 15 führt, welches entfernt werden muß, um die Gesamtumwandlung des Einspeisehydrogenchlorids in Chlor zu verbessern und die Kontaminierung des Chlorprodukts zu vermeiden.
- 20 Diese Entfernung wird durch Stufe 3 erreicht, in der der Hydrogenchlorid tragende Gasstrom bei (70) in den Reaktor (11) zurückgeführt wird. Ein kontinuierlicher Strom aus Trägerkatalysator, der Kupferoxid und komplexe Kupferchloride enthält, wird entlang Linie (41) abgezogen
- 25 und in das Bett (12) in den ersten Reaktor geführt.

### Stufe 3:

- Der Gesamtstrom aus warmen Gas aus dem zweiten Reaktor,
- 30 der Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und nicht umgewandeltes Hydrogenchlorid enthält, wird in den ersten Reaktor (11) und das Wirbelschichtbett (12) zurückgeführt, indem das enthaltene Hydrogenchlorid mit Kupferoxid reagiert, das aus dem zweiten Reaktor (16) bis (41) zurückgeführt
- 35 wurde. Bei den Temperaturbedingungen von 150 bis 220°C,

die für das erste Wirbelschichtbett (12) ausgewählt wurden, reagiert nur das Hydrogenchlorid, während der Sauerstoff, Stickstoff, Wasser und Chlor ohne Änderung hindurchtreten. Man bemerke, dass Reaktor (12) und

5 Reaktor (15) mit internen Staubsammelzyklonen (21) und (22) ausgestattet sind, um katalytischen Staub aus den Abgasen zu entfernen und den Staub in die Wirbelschichtbetten zurückzuführen.

10 Stufe 4:

Abgase, die den ersten Reaktor (bei 23) verlassen, bestehen aus Chlor, Wasser, Sauerstoff und Stickstoff welche zum Wärmeaustausch bei (89) und (89a), und zum

15 Wiedergewinnungssystem (50) austreten, zur Entfernung von Wasser ein Kratzkühler bzw. Chiller (51) und ein System zur Entfernung von Chlor bei (52) und Chlorproduktgas bei (53) und flüssiges Chlor bei (54). Wenn wie beschrieben betrieben, wird mehr als 99% des Hydrogenfluids (10) und

20 (10a), das in das System eintritt, als Chlorprodukt (53) und (54), Gas oder Flüssigkeit wie in Stufe 5 beschrieben, wiedergewonnen.

Stufe 5:

25

Die Gase, die den Chlorierungsreaktor (11) verlassen, treten durch den Kühler (89) und den Kratzkühler bzw. Chiller (89a), um das Temperaturniveau vor Eintritt in den Dehydrator (50) zu vermindern, indem ein

30 Wiedergewinnungssystem, das einen Vielfachkontakt mit Fettstoffadsorbentien oder flüssigen absorbierenden Dehydratoren (91), wie in einen speziellen Fall ausgewählt werden kann, verwendet wird. Die aktiven Dehydratoren entfernen das Wasser aus dem Chlor-,

35 Sauerstoff- und stickstofftragenden Gasen zum späteren

Ausstoß aus dem System (92) unter Verwendung einer geeigneten Einrichtung zur thermischen Wiedergewinnung (90). Ein schematisches Diagramm Figur 4 wird nur zur Verfügung gestellt, um ein mögliches  
5 regeneratives Dehydrierungssystem zu veranschaulichen, welches in den Wärmewiedergewinnungsteilabschnitten des Hauptkatalysatorreaktionssystems (14a) verwenden könnte.

Wie sich aus Figur 4 entnehmen läßt, tritt das  
10 Produktgas (23) aus dem katalytischen Abschnitt in das Dehydrierungssystem (50) durch einen Ventilverteiler ein, welcher den Fluß durch den Dehydrator (91) oder Stripper (92) durch geeignete Anordnung von automatischen Ventilen (A, B, C, D, E, F, G, und H) die durch den einen  
15 oder den anderen der Kessel aufeinanderfolgend hindurchtreten. Dehydriertes Gas aus entweder (91) oder (92) wird durch einen zusätzlichen Chiller (51) hindurchtreten. Das aus dem Gas entfernte Wasser wird in den viel gestuften absorbierenden oder  
20 absorbierenden Materialien bis zur Wiedergewinnung durch Kontakt mit erwärmten inerten Gas zurückgehalten, das durch die zwei Behälter aufeinanderfolgend geführt wird, um das Wasser zum Entlüften und zur Entledigung zu entfernen. Gekühltes dehydriertes Gas (24) tritt durch  
25 den Chiller (51) und tritt in den Chlorabsorber (52) bei (25), wo ein Kontakt mit einem selektiven Lösungsmittel stattfindet, das Chlor in einem vielstufigen Kontaktsystem absorbiert. Chlorfreies Gas, das im wesentlichen aus Stickstoff und verbleibendem Sauerstoff  
30 besteht, tritt durch Schutzbetten (81) und (82) zur Absorption von Spurenmengen an Chlor, welches später entfernt wird. Das Abgas aus dem Schutzbett kann in die Atmosphäre entweichen oder zur Verwendung des verbleibenden Sauerstoffs wiedergewonnen werden, wenn

hochreiner Sauerstoff in den Verfahren verwendet worden ist.

Aus dem Boden des Absorbers (52) wird chlortragendes  
5 Lösungsmittel durch einen Wärmeaustauscher (83)  
gepumpt (82) und zu einem Stripper (84) geführt, wo Chlor  
durch Erhöhung der Lösungsmitteltemperatur mit den Dampf  
gewärmten Reboiler (85) separiert wird. Chlорfreies  
Lösungsmittel fließt aus dem Boden des Strippers und  
10 tritt durch den Wärmeaustauscher (83) in den  
Chlorabsauger (52) auf eine kontinuierliche Weise zurück.  
Das Chlor (55), das aus dem Lösungsmittel in dem Stripper  
entfernt wird, strömt in den Chiller (86), in dem die  
teilweise kondensierte Flüssigkeit in der  
15 Rückflußstrome (87) separiert wird und zurück zu dem  
Stripper (84) mit einem Teil des flüssigen Chlors, das  
zur Produktlagerung (54) gepumpt (88) wird.  
Nichtkondensiertes Chlorgas (53) wird zur Produktlinie  
zur Wiedergewinnung zu der Originalchlor verbrauchenden  
20 Anlage geliefert, welche das Hydrogenchlorid erzeugt,  
oder für eine alternative chemische Verwendung.

Da sowohl die einstufige Oxidationsstufe als auch die  
Chlorierungsstufen exotherm sind, besteht kein Bedarf  
25 nach einer externen Wärmequelle, wodurch eine wesentliche  
Menge an Treibstoff und Kapitalinvestment gespart wird.  
Aus den Reaktoren erhältliche Wärme, stellt  
typischerweise einen positiven Energiefluß in der Form  
von Hochdruck, Heißdampf bzw. ungesättigter Dampf,  
30 welcher zum Antrieb von Kompressoren verwendet werden  
kann, und erzeugt elektrische Energie, die für Pumpen und  
andere Systeme verwendet wird, wodurch sich die  
Gesamtbetriebskosten auf attraktive Weise vermindern.

- Als weiterer Beweis für die einzigartige Natur dieses zweistufigen Verfahrens, welches während der Ausführung von Laborexperimenten entdeckt wurde, wird Figur 5 präsentiert, um das spezifische Ergebnis zu
- 5 veranschaulichen, wonach Hydrogenchlorid und Sauerstoff als der Einspeisestrom in Wirbelschichtbettreaktoren kombiniert wird, die einen zirkulierenden Strom an teilchenförmigen Materialien enthalten, die zwischen den beiden Reaktoren hindurchtreten, von welchen einer bei
- 10 360°C bis 400°C betrieben wird, wobei das Hydrogenchlorid teilweise umgewandelt wird, wie es durch das chemische Gleichgewicht auf 40% bis 70 Gew.-% an Chlor begrenzt ist, wie für den gut dokumentierten Deaconprozeß wohl bekannt ist, und Bereitstellen der einzigartigen neuen
- 15 Erfindung, wonach der Gesamtabgasstrom aus Hydrogenchlorid, Chlor, restlichem Sauerstoff, Stickstoff und neu hergestelltem Wasserdampf in einen zweiten Wirbelschichtbettreaktor eingeführt wird, der zwischen 150°C und 220°C betrieben wird.
- 20 Nur das Hydrogenchlorid reagiert mit dem katalytischem Material zur Bildung von Kupferoxychlorid und anderen komplexen Kupferverbindungen, was zu der Eliminierung des Hydrogenchlorids aus dem Gasstrom führt und die Lieferung
- 25 von Abgasen aus dem Niedrigtemperaturreaktor zu einem Chlorwiedergewinnungssystem erlaubt, ohne daß es einer weiteren Behandlung zur Entfernung von Hydrogenchlorid bedarf.
- 30 Das Verfahren wird auf die gleicher Weise funktionieren, wenn der Wasserdampf beim Hindurchtreten des Gases zwischen den beiden Reaktoren entfernt wird; diese Stufe ist jedoch für einen geeigneten Betrieb des Verfahrens nicht notwendig.

Diese Erfindung ist durch den Betrieb einer 4 kg/Stunde Chlorprodukt-Pilotanlage auf eine kontinuierlichen Basis bestätigt worden. Beide Reaktoren werden in dem

5 exothermen Bereich der Reaktion betrieben, was zu einer wesentlichen Energieerzeugung in der Form von Hochdruckdampf oder einem anderen geeigneten Wärmewiedergewinnungsmedium führt. Hydrogenchlorid, das mit dem aufgewirbelten auf Kupfer basierenden Katalysator

10 reagiert, um eine komplexe Feststoffverbindung zu bilden, wird aus dem Niedrigtemperaturreaktor zu dem Hochtemperaturreaktor getragen, indem dieses zu Chlor umgewandelt wird. Die Wiedergewinnung von Hydrogenchlorid führt auf diese Weise zu einer Gesamtumwandlung von 100%

15 des Hydrogenchlorids in Chlor mit einem einfachen zweistufigen exothermen System.

Die Kombination von diesen zwei Reaktoren mit der Katalysator-Zirkulation zwischen zwei exothermen Stufen

20 unterscheidet sich wesentlich von den Verfahren, welches Verwendung von einem separaten Oxidationsreaktor macht, der in einem endothermen Regime betrieben wird und wesentliche Wärme in einem Teil von einer externen Quelle benötigt und sich von U.S. Patent 4,959,202 aus dem

25 gleichen Grund unterscheidet.

Die experimentellen Daten, die in Figur 5 gegeben sind, wurden erhalten, indem eine zirkulierende Wirbelschichtbetteinheit im Labormaßstab, Figur 6,

30 betrieben wurde, die die Einlaß- und Auslaßgase analysieren konnte, um das Gesamtrückkonzept zu bestätigen.

Die in Figur 6 gezeigte Vorrichtung besteht aus zwei

35 25 mm Quarzreaktoren (300) und (301), die mit

aufwärtsführenden Transportröhren (302) und (303) zur Bewegung des Katalysators zwischen der 400°C Oxidationsstufe bei (301) und der 200°C Chlorierungsstufe bei 300°C verbunden sind. In jeden Reaktor wird ein

5 gesteuerter Strom aus Hydrogenchlorid, Sauerstoff und Stickstoff eingespeist. Siehe Pfeile (304) und (305). Die Temperatur wird bei dem gewünschten Niveau durch Temperatur gesteuerte elektrische Heizbänder (306) und (307) beibehalten. Der Katalysatorstrom zwischen den

10 Reaktoren wird durch Stickstoffeinspritzung bei vielen Punkten in den Transportröhren bewegt. Siehe (308) und (309). Abgase aus den Reaktoren bei (310) und (311) führen durch den Steigungsbehälter (312) und (313), und zur Analyse von Hydrogenchlorid und Chlor, und treten

15 durch die Abzugsöffnung zur Entsorgung. Siehe Pfeile (313) und (314). Gesamtstromraten in der Größenordnung von 500 ml/min. an Gas treten in jeden Reaktor ein. Feststoffzirkulationsraten von 5 bis 20 gms pro Minute werden typischerweise gewährleistet.

20

Zur Veranschaulichung der ökonomischen Faktoren der Erfindung wurde ein Ingenieurentwurf für eine Anlage bereitgestellt, die 60.000 t pro Jahr an nichtwässrigen Hydrogenchlorid verarbeitete, und die Betriebskosten

25 wurden basierend auf einem Wert von 0 für das Hydrogenchlorid als Nebenprodukt ermittelt. Diese Ergebnisse, wie in Figur 2 gezeigt, zeigen Chlorwiedergewinnungskosten von 78 \$ pro Tonne (Daten von 1995) mit einem Chlorverkaufspreis von 230 \$ pro Tonne

30 auf dem derzeitigen Markt an.

Figur 2 listet die ökonomischen Verfahrensfaktoren hinsichtlich der typischen Anlageninvestition und Betriebskosten auf.



Das Gesamtsystem, wie beschrieben, gewährleistet im wesentlichen eine 100%ige Umwandlung von Hydrogenchlorid in Chlor. Das Produkt Chlor kann als ein Flüssigkeits- oder Gasstrom mit 99%iger Plusreinheit hergestellt werden. Es werden keine toxischen oder schädlichen Aubgase hergestellt, die in die Atmosphäre oder das Grundwasser entlassen werden. Es wurde ein Energieverbrauch von weniger als 30% des elektrochemischen Standardverfahrens realisiert, genauso wie ein wesentlich geringerer berichteter Verbrauch für das alternative vorgeschlagene Chlorwiedergewinnungsverfahren. Figur 1 zeigt die Materialbilanzdaten. Wie in der Offenbarung von U.S. Patent 4,959,202 festgestellt, kann das Verfahren unter Verwendung eines katalytischen Trägers ausgeführt werden, indem Kupfer durch Manganoxide und -chloride ersetzt wird, mit guten Ergebnissen, wo ein Chlorierungsreaktor mit einer Temperatur in den Bereich von 250°C bis 350°C betrieben wird, und ein Kombinationsreaktor mit einer Temperatur von ungefähr 400°C bis 450°C betrieben wird.

Ersatzweise können auch Eisenoxide und -chloride verwendet werden.

Wärme- und Chlorwiedergewinnung aus dem Produktstrom kann, wie in U.S. Patent 4,959,202 beschrieben, ausgeführt werden.

- 5    Deutschsprachige Übersetzung der Patentansprüche  
der Europäischen Patentanmeldung Nr. 96 933 954.8-2111  
des Europäischen Patents Nr. 0 851 334

10

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Rückgewinnung von Chlor aus einem  
Hydrogenchloridstrom, das die folgenden Schritte  
einschließt:

- 15        a)    Bereitstellung von wenigstens zwei Reaktoren,  
einschließlich eines Chlorierungsreaktors und eines  
Kombinations-Oxidationsreaktors, und Bereitstellung einer  
Wirbelschicht eines Trägerkatalysators, der Kupfer(II)-  
oxid und Kupfer(II)-chlorid enthält, in einer Reaktions-  
20    zone innerhalb des Chlorierungsreaktors,

      b)    Zuführung eines Stroms aus Hydrogenchlorid und  
sauerstofftragendem Gas in jeden Reaktor,

- c)    exotherme Reaktion des Stroms aus Hydrogen-  
chlorid und sauerstofftragendem Gas in dem Chlorierungs-  
25    reaktor mit der Wirbelschicht des Kupfer(II)-oxid und  
Kupfer(II)-chlorid enthaltenden Trägerkatalysators bei  
Temperaturen zwischen 150 °C und 220 °C, um ein Teil des  
Kupfer(II)-oxids in Kupfer(II)-chlorid und Kupfer(II)-  
hydroxychlorid umzuwandeln, wobei dadurch im Wesentlichen  
30    Hydrogenchlorid eliminert wird, um einen Produktstrom zu  
erzeugen, der Chlor, Sauerstoff, inerte Stoffe und Wasser  
einschließt, und der aus dem Chlorierungsreaktor entfernt  
wird,

- d)    Überleitung des Trägerkatalysators aus Schritt  
35    (c), welcher Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(II)-hydroxy-  
chlorid und verbliebenes Kupfer(II)-oxid enthält, aus dem

Chlorierungsreaktor in den Kombinations-Oxidationsreaktor zur Bildung einer Schüttschicht, welche bei Temperaturen zwischen 300 °C und 400 °C betrieben wird, wobei der Kombinations-Oxidationsreaktor mit dem Strom aus

- 5 Hydrogenchlorid und sauerstofftragendem Gas zur Verwirbelung der Schüttschicht und für eine exotherme Reaktion mit dem Kupfer(II)-chlorid und dem Kupfer(II)-hydroxychlorid in dem Trägerkatalysator gespeist wird, um Kupfer(II)-oxid und einen Kopfstrom aus Chlor, nicht  
10 umgesetzten Hydrogenchlorid, inerten Stoffen und verbleibendem Sauerstoff zu erzeugen,

- e) Einspesung des sich aus Schritt (d) ergebenden Trägerkatalysators, der Kupfer(II)-oxid enthält, in den Chlorierungsreaktor zur Reaktion mit Hydrogenchlorid wie  
15 in (c) definiert ist,

- f) Zuführung des Kopfstroms aus Chlor, Hydrogenchlorid, inerten Stoffen und Sauerstoff aus dem Kombinations-Oxidationsreaktor in den Chlorierungsreaktor, um darin das Hydrogenchlorid mit dem Kupfer(II)-oxid in  
20 dem Trägerkatalysator bei der Betriebstemperatur zwischen 150 °C und 220 °C zur Reaktion zu bringen,

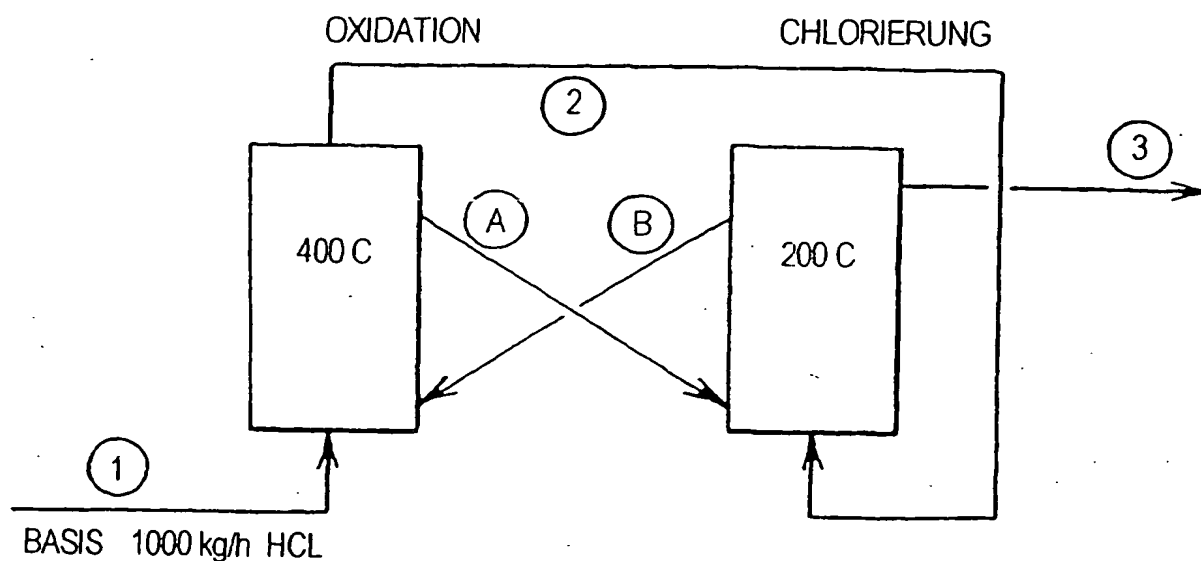
- g) der Produktstrom aus dem Chlorierungsreaktor ist chlorreich, aber im Wesentlichen frei von Hydrogenchlorid.

- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei auf exothermen Weg Hitze in beiden Reaktoren erzeugt wird und zum externen Gebrauch aus den Reaktoren entfernt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die aus den Reaktoren entfernte Wärme zur Erzeugung von überhitztem Dampf  
30 verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der aus dem Chlorierungsreaktor entfernte chlorreiche Produktstrom einem Verfahrensschritt zur Chlorrückgewinnung unterworfen wird, so dass wenigstens ungefähr 99 % vom
- 5 Chlorgehalt des den Reaktoren zugeführten Hydrogenchlorids als Chlorprodukt zurückgewonnen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Trägerkatalysator einen aus der aus Aluminiumoxid, Zeolith, Siliciumoxid und Molekularsieb bestehenden Gruppe ausgewählten Träger
- 10 umfasst.
6. Verfahren nach Anspruch 1, welches das Abziehen von Wärme aus dem Produktstrom von dem Chlorierungsreaktor einschließt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, welches die Einstellung der
- 15 Zuführung von Hydrogenchlorid und Sauerstoff zu den Reaktoren einschließt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, welches die Anwendung von Zyklonabscheidern zur Entfernung hochdisperser Teilchen aus der Wirbelschicht in den Reaktoren einschließt, wenn
- 20 der Produktstrom in Schritt (c) und der Kopfstrom in Schritt (f) den Reaktor verlassen.

FIG. 1



BLOCKDIAGRAMM UND MATERIAL-BILANZ DES  
 ZWEISTUFIGEN EXOTHERMEN HCL-OXIDATIONSVERFAHRENS

KOMPONENTE	EINLASS kg/h	A *	AUSLASS kg/h	B *	PRODUKT kg/h
HCl	1000		399	399	
O <sub>2</sub>	440	220	220		220
N <sub>2</sub>	44		44		44
Cl <sub>2</sub>			974		974
H <sub>2</sub> O			246		246
	1484		1883		1484

\* REPRÄSENTIERT DEN KOMPONENTENGEGEHALT, DER MIT DEM  
 FESTSTOFFKATALYSATOR ÜBERTRAGEN WIRD

FIG. 2

TABELLE 4

EKONOMISCHE FAKTOREN FÜR DEN TRÄGER-VERFAHREN  
ZUR KATALYTISCHEN OXIDATIONKAPAZITÄT: 60.000 METRISCHE TONNEN PRO JAHR  
AN CHLOR-PRODUKT

<u>ANLAGENINVESTION</u>	<u>\$ MM</u>
KATALYTISCHER TRÄGERABSCHNITT	5.0
CHLOR-WIEDERGEWINNUNG	2.5
ABFALL-WÄRME-WIEDERGEWINNUNGS- DAMPF-ERZEUGUNG	2.0
VERSCHIEDENES	3.0
GESAMTKOSTEN INNERHALB DER ANLAGENGRENZEN	<u>\$ 12.5</u>

<u>BETRIEBSKOSTEN</u>	<u>\$/METRISCHE TONNE CHLOR-PRODUKT</u>
KAPITALKOSTEN @ 20 %	42
ENERGIEVERSORGUNG (TREIBSTOFF, ENERGIE bzw. STROM, SAUERSTOFF	16
CHEMIKALIEN UND KATALYSATOREN	4
PERSONAL UND ÜBERWACHUNG	6
WARTUNG @ 5% KAPITAL	10
PRODUKTIONS-GESAMTKOSTEN	<u>\$ 78 / METRISCHE TONNE</u>



FIG. 4

SCHEMATISCHES REGENERATIVES  
DEHYDRIERUNGSSYSTEM

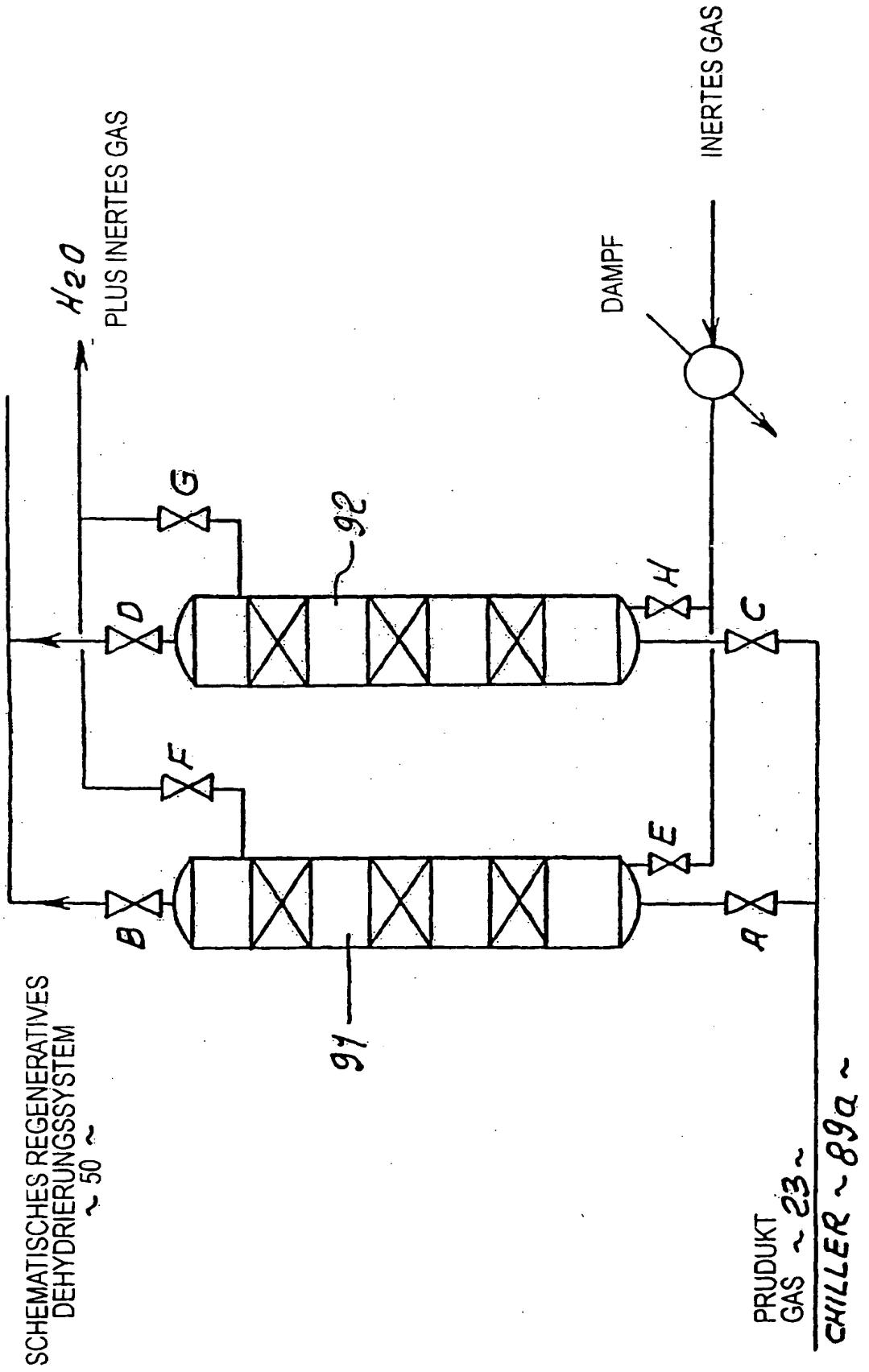




TABELLE 1

FIG. 5

KATALYTISCHES OXIDATIONSVERFAHREN  
 DATEN VOM ZWEISTUFIGEN  
 ZIRKULIERENDEN WIRBELSCHICHTBETT  
 FESTSTOFF-ZIRKULIERUNGSRATE 5-20 GMS/MIN  
 300-400 GMS CW AUF ZEDITHKATALYSATOR  
 HCL-OXIDATION  
 COP-MODUS

REAKTOR 1

REAKTION	<u>COP</u>	<u>COP</u>	<u>COP</u>
TEMPERATUR C	200	200	200
STICKSTOFF-STROM, ml/min	450	450	450
SAUERSTOFF-STROM, ml/min	85	85	85
HCl-STROM, ml/min	70	70	70
HCl-AUSSTROM, ml/min	0	0	0
% HCl-WIEDERGEWINNUNG	100	100	100

REAKTOR 2

TEMPERATUR C	400	400	400
PROBEN ZEIT, Min	30	30	30
HCl-STROM, ml/min	150	150	150
SAUERSTOFF-STROM, ml/min	75	100	150
STICKSTOFF-STROM, ml/min	325	300	250
CHLOR-AUSSTROM, Mol	0.11	0.12	0.12
HCl-AUSSTROM, Mol	0.091	0.082	0.065
<hr/>			
% CHLOR-WIEDERGEWINNUNG	71	75	79
GESAMTMOLZAHLEN HCl	0.311	0.322	0.305
HCl AUSSTROM R 2, ml/min	68	61	48.5

05.05.04

FIG. 6

WIRBELSCHICHTREAKTOR IN LABOR-MASS-  
STAB = 5 BIS 20 GMS/MIN

